



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0113374
(43) 공개일자 2009년10월30일

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)

C08K 7/04 (2006.01) *B32B 25/20* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7018963

(22) 출원일자 2008년01월31일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년09월10일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/001317

(87) 국제공개번호 WO 2008/103229

국제공개일자 2008년08월28일

(30) 우선권주장

60/902,805 2007년02월22일 미국(US)

(71) 출원인

다우 코닝 코포레이션

미국 미시간주 48686-0994 미드랜드 피오박스 994
웨스트 살즈버그 로드 2200

(72) 발명자

피셔, 마크

미국 미시간주 48640 미들랜드 제임스타운 드라이브
2601

쭈, 비종

미국 미시간주 48640 미들랜드 매리어트 코트
1212

(74) 대리인

특허법인아주양현

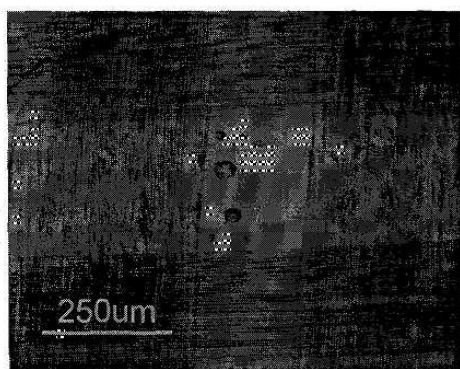
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 강화 실리콘 수지 필름 및 그의 제조방법

(57) 요약

축합-경화성 실리콘 조성물 및 탄소 나노재료를 포함하는 나노재료-충진된 실리콘 조성물 중에 섬유 강화제를 함침시키는 단계 및 함침된 섬유 강화제의 실리콘 수지를 경화시키는 단계를 포함하는 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법; 및 이러한 방법에 의해 제조된 강화 실리콘 수지 필름이 개시되어 있다.

대표도 - 도1



A



B

특허청구의 범위

청구항 1

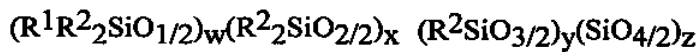
분자 당 실리콘-결합된 수소 원자, 하이드록시기 또는 가수분해가능한 기(hydroslysable group)를 평균 적어도 2개 지니는 실리콘 수지를 포함하는 축합-경화성 실리콘 조성물 및 탄소 나노재료를 포함하는 나노재료-충전된 실리콘 조성물 중에 섬유 강화재(fiber reinforcemnt)를 함침시키는 단계; 및

함침된 섬유 강화재의 실리콘 수지를 경화시키는 단계를 포함하는, 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 축합-경화성 실리콘 조성물은 이하의 식 I을 지닌 실리콘 수지를 포함하되, 단, 당해 실리콘 수지는 분자 당 실리콘-결합된 수소 원자, 하이드록시기 또는 가수분해가능한 기를 평균 적어도 2개 지니는 것인 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법:

[식 I]

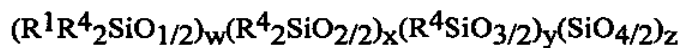


식 중, R¹은 C₁ 내지 C₁₀ 하이드로카빌(hydrocarbyl) 또는 C₁ 내지 C₁₀ 할로젠-치환된 하이드로카빌이고, R²는 R¹, -H, -OH 또는 가수분해가능한 기이며, w는 0 내지 0.95이고, x는 0 내지 0.95이며, y는 0 내지 1이고, z는 0 내지 0.95이며, w+x+y+z=1이고, y+z는 0.05 내지 1이며, w+x는 0 내지 0.95이다.

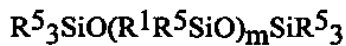
청구항 3

제1항에 있어서, 상기 축합-경화성 실리콘 조성물은, (A) (i) 하기 식 II를 지닌 실리콘 수지 및 (ii) 상기 (i)의 가수분해가능한 전구체로부터 선택된 유기 실리콘 화합물과, 하기 식 III을 지닌 실리콘 고무, 물, 축합 촉매 및 유기 용제의 존재 하에 반응시켜 가용성 반응 생성물을 형성함으로써 제조된 고무-변성된 실리콘 수지; 및 (B) 축합 촉매를 포함하되, 단, 상기 식 II를 지닌 실리콘 수지는 분자 당 실리콘-결합된 하이드록시기 또는 가수분해가능한 기를 평균 적어도 2개 지니고, 상기 기 식 III을 지닌 실리콘 고무는 분자 당 실리콘-결합된 가수분해가능한 기를 평균 적어도 2개 지니며, 상기 식 II를 지닌 실리콘 수지 중의 실리콘-결합된 하이드록시 또는 가수분해가능한 기에 대한 상기 식 III을 지닌 실리콘 고무 중의 실리콘-결합된 가수분해가능한 기의 몰비는 0.01 내지 1.5인 것인, 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법:

[식 II]



[식 III]



식 중, R¹은 C₁ 내지 C₁₀ 하이드로카빌 또는 C₁ 내지 C₁₀ 할로젠-치환된 하이드로카빌이고, R⁴는 R¹, -OH 또는 가수분해가능한 기이며, R⁵는 R¹ 또는 가수분해가능한 기이고, m은 2 내지 1,000이며, w는 0 내지 0.95이고, x는 0 내지 0.95이며, y는 0 내지 1이고, z는 0 내지 0.95이며, w+x+y+z=1이고, y+z는 0.05 내지 1이며, w+x는 0 내지 0.95이다.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 탄소 나노재료는 카본 나노입자, 섬유질 탄소 나노재료 및 층상(layered) 탄소 나노재료로부터 선택되는 것인, 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 섬유 강화재는 유리 섬유 또는 석영 섬유를 포함하는 것인, 강화 실리콘 수지 필름의 제

조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 나노재료-충진된 실리콘 조성물 중의 탄소 나노재료의 농도는, 상기 나노재료-충진된 실리콘 조성물의 총 중량에 의거해서, 0.001 내지 50%(w/w)인 것인, 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 강화 실리콘 수지 필름의 적어도 일부 상에 코팅을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 것인, 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 코팅은 경화된 실리콘 수지인 것인, 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법.

청구항 9

제1항 또는 제7항의 방법에 의해 제조된 강화 실리콘 수지 필름.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법에 관한 것으로, 특히, 축합-경화성 실리콘 조성물 및 탄소 나노재료를 포함하는 나노재료-충진된 실리콘 조성물 중에 섬유 강화재(fiber reinforcemnt)를 함침시키는 단계 및 함침된 섬유 강화재의 실리콘 수지를 경화시키는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 방법에 의해 제조된 강화 실리콘 수지 필름에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 실리콘 수지는 높은 열안정성, 양호한 내습성, 우수한 가요성, 높은 산소 내성, 저 유전상수 및 높은 투명도를 비롯한 특성들의 그들의 유일한 조합에 의해 각종 용도에 유용하다. 예를 들어, 실리콘 수지는 자동차, 전자, 건설, 기계 및 항공 산업에 있어서 보호 혹은 유전체 코팅으로서 광범위하게 이용된다.
- <3> 실리콘 수지 코팅은 다양한 기재를 보호, 절연 혹은 접합시키는 데 이용될 수 있지만, 프리 스탠딩(free standing) 실리콘 수지 필름은 낮은 인열 강도, 높은 취성(brittleness), 낮은 유리전이온도 및 높은 열팽창 계수로 인해 제한된 용도를 지닌다. 따라서, 향상된 기계적 및 열적 특성을 지닌 프리 스탠딩 실리콘 수지 필름에 대한 요구가 있었다.

발명의 상세한 설명

<4> 발명의 개요

- <5> 본 발명은 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법에 관한 것으로, 당해 방법은
- <6> 분자 당 실리콘-결합된 수소 원자, 하이드록시기 또는 가수분해가능한 기(hydroslysable group)를 평균 적어도 2개 지니는 실리콘 수지를 포함하는 축합-경화성 실리콘 조성물 및 탄소 나노재료를 포함하는 나노재료-충진된 실리콘 조성물 중에 섬유 강화재를 함침시키는 단계; 및
- <7> 함침된 섬유 강화재의 실리콘 수지를 경화시키는 단계를 포함한다.
- <8> 본 발명은 또한 상기 방법에 의해 제조된 강화 실리콘 수지 필름에 관한 것이다.
- <9> 본 발명의 강화 실리콘 수지 필름은, 탄소 나노재료가 없는 동일한 실리콘 조성물로 제조된 실리콘 수지 필름에 비해서, 낮은 열팽창 계수, 높은 인장 강도, 높은 탄성(modulus) 및 열에 의해 유도된 균열에 대한 높은 내성을 지닌다.
- <10> 본 발명의 강화 실리콘 수지 필름은 높은 열안정성, 가요성, 기계적 강도 및 투명도를 지닌 필름을 필요로 하는 용도에서 유용하다. 예를 들어, 실리콘 수지 필름은 가요성 디스플레이, 태양 전지, 가요성 전자 기관, 터치 스크린, 내화 벽지 및 내충격 창의 필수 성분으로서 이용될 수 있다. 이 필름은 또한 투명 혹은 불투명 전극을

위한 적합한 기재(substrate)이다.

실시예

- <16> 본 명세서에 이용되는 바와 같이, "실리콘 수지 중의 수소, 하이드록시 또는 가수분해가능한 기인 R²기의 몰%"란 용어는 당해 실리콘 수지 중의 R²기의 총 몰수에 대한 상기 실리콘 수지 중의 실리콘-결합된 수소, 하이드록시 또는 가수분해가능한 기의 몰수의 비에 100을 곱한 값으로 정의된다. 또, "실리콘 수지 중의 하이드록시 또는 가수분해가능한 기인 R⁴기의 몰%"란 용어는 당해 실리콘 수지 중의 R⁴기의 총 몰수에 대한 상기 실리콘 수지 중의 실리콘-결합된 하이드록시 또는 가수분해가능한 기의 몰 수의 비에 100을 곱한 값으로 정의된다.
- <17> 본 발명에 의한 섬유 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법은
- <18> 분자 당 실리콘-결합된 수소 원자, 하이드록시기 또는 가수분해가능한 기를 평균 적어도 2개 지니는 실리콘 수지를 포함하는 축합-경화성 실리콘 조성물; 및 탄소 나노재료를 포함하는 나노재료-충전된 실리콘 조성물 중에 섬유 강화제를 함침시키는 단계; 및
- <19> 함침된 섬유 강화제의 실리콘 수지를 경화시키는 단계를 포함한다.
- <20> 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법의 제1단계에 있어서, 섬유 강화제가 나노재료-충전된 실리콘 조성물 중에 함침되고, 이때 나노재료-충전된 실리콘 조성물은 분자 당 실리콘-결합된 수소 원자, 하이드록시기 또는 가수분해가능한 기를 평균 적어도 2개 지니는 실리콘 수지를 포함하는 축합-경화성 실리콘 조성물 및 탄소 나노재료를 포함한다.
- <21> 상기 축합-경화성 실리콘 조성물은 분자 당 실리콘-결합된 수소 원자, 하이드록시기 또는 가수분해가능한 기를 평균 적어도 2개 지니는 실리콘 수지를 함유하는 축합-경화성 실리콘 조성물이면 어느 것이라도 된다. 전형적으로, 상기 축합-경화성 실리콘 조성물은 상기 실리콘 수지, 및 임의선택적으로, 실리콘-결합된 가수분해가능한 기를 지닌 가교제 및/또는 축합 촉매를 포함한다.
- <22> 상기 축합-경화성 실리콘 조성물의 실리콘 수지는 전형적으로 M 및/또는 D 실록세인 단위와 조합해서 T 단위, T 및 Q 실록세인(siloxane) 단위, 또는 T 및/또는 Q 실록세인 단위를 포함하는 공중합체이다. 또한, 실리콘 수지는 축합-경화성 실리콘 조성물의 제2실시형태에 대해서 이하에 기재된, 고무-변성된 실리콘 수지일 수 있다.
- <23> 제1실시형태에 의하면, 축합-경화성 실리콘 조성물은 이하의 식 I을 지닌 실리콘 수지를 포함하되, 단, 당해 실리콘 수지는 분자 당 실리콘-결합된 수소 원자, 하이드록시기 또는 가수분해가능한 기를 평균 적어도 2개 지닌다:
- <24> [식 I]
- <25> $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^2SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$
- <26> 식 중, R¹은 C₁ 내지 C₁₀ 하이드로카빌(hydrocarbyl) 또는 C₁ 내지 C₁₀ 할로젠-치환된 하이드로카빌이고, R²는 R¹, -H, -OH 또는 가수분해가능한 기이며, w는 0 내지 0.95이고, x는 0 내지 0.95이며, y는 0 내지 1이고, z는 0 내지 0.95이며, w+x+y+z=1이고, y+z는 0.05 내지 1이며, w+x는 0 내지 0.95이다.
- <27> R¹로 표시되는 하이드로카빌기 및 할로젠-치환된 하이드로카빌기는 전형적으로 1 내지 10개의 탄소 원자, 대안적으로는 1 내지 6개의 탄소 원자, 대안적으로는 1 내지 4 탄소 원자를 지닌다. 적어도 3개의 탄소 원자를 함유하는 아크릴 하이드로카빌기 및 할로젠-치환된 하이드로카빌기는 분지 혹은 미분지 구조를 지닐 수 있다. R¹로 표시되는 하이드로카빌기의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸에틸, 뷰틸, 1-메틸프로필, 2-메틸프로필, 1,1-다이메틸에틸, 펜틸, 1-메틸뷰틸, 1-에틸프로필, 2-메틸뷰틸, 3-메틸뷰틸, 1,2-다이메틸프로필, 2,2-다이메틸프로필, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 및 데실 등의 알킬; 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 메틸사이클로헥실 등의 사이클로알킬; 페닐 및 나프틸 등의 아릴; 톨릴 및 자일릴 등의 알카릴(alkaryl); 벤질 및 페네틸 등의 아르알킬(aralkyl); 비닐, 알릴 및 프로페닐 등의 알케닐; 스타이릴 및 신나밀 등의 아릴알케닐; 에티닐 및 프로피닐 등의 알키닐 등을 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. R¹로 표시되는 할로젠-치환된 하이드로카빌기의 예로는 3,3,3-트라이플루오로프로필, 3-클로로프로필, 클로로페닐, 다이클로로페닐, 2,2,2-트라이플루오로에틸,

2,2,3,3-테트라플루오로프로필 및 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜틸 등을 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.

<28> 본 명세서에 이용되는 바와 같이, "가수분해가능한 기"란 용어는 실리콘-결합된 기가 실온($-23 \pm 2^\circ\text{C}$) 내지 100°C 의 임의의 온도에서 수 분, 예를 들어, 30분 내에 촉매의 존재 혹은 부재 하에 물과 반응하여 실란올(Si-OH)기를 형성하는 기를 의미한다. R^2 로 표시되는 가수분해가능한 기의 예로는 $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{OR}^3$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}^3$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $\text{Et}(\text{Me})\text{C}=\text{N}-\text{O}-$, $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)-$ 및 $-\text{ONH}_2$ (여기서, R^3 는 C_1 내지 C_8 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_8 할로젠-치환된 하이드로카빌) 등을 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.

<29> R^3 로 표시되는 하이드로카빌기 및 할로젠-치환된 하이드로카빌기는 전형적으로 1 내지 8개의 탄소 원자, 대안적으로는 3 내지 6개의 탄소 원자를 지닌다. 적어도 3개의 탄소 원자를 함유하는 아크릴 하이드로카빌기 및 할로젠-치환된 하이드로카빌기는 분지 혹은 미분지 구조를 지닐 수 있다. R^3 로 표시되는 하이드로카빌기의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸에틸, 뷰틸, 1-메틸프로필, 2-메틸프로필, 1,1-다이메틸에틸, 펜틸, 1-메틸뷰틸, 1-에틸프로필, 2-메틸뷰틸, 3-메틸뷰틸, 1,2-다이메틸프로필, 2,2-다이메틸프로필, 헥실, 헵틸 및 옥틸 등의 미분지 혹은 분지 알킬; 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 메틸사이클로헥실 등의 사이클로알킬; 페닐; 톨릴 및 자일릴 등의 알크아릴; 벤질 및 페네틸 등의 아르알킬; 비닐, 알릴 및 프로페닐 등의 알케닐; 스타이릴 등의 아릴알케닐; 및 에틸닐 및 프로피닐 등의 알키닐 등을 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. R^3 로 표시되는 할로젠-치환된 하이드로카빌기의 예로는 3,3,3-트라이플루오로프로필, 3-클로로프로필, 클로로페닐 및 다이클로로페닐 등을 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.

<30> 실리콘 수지의 식 I에 있어서, 아래첨자 w , x , y 및 z 는 물분율이다. 아래첨자 w 는 전형적으로 0 내지 0.95, 대안적으로는 0.02 내지 0.75, 대안적으로는 0.05 내지 0.3의 값을 지니고; 아래첨자 x 는 전형적으로 0 내지 0.95, 대안적으로는 0 내지 0.7, 대안적으로는 0 내지 0.25의 값을 지니며; 아래첨자 y 는 전형적으로 0 내지 1, 대안적으로는 0.25 내지 0.8, 대안적으로는 0.5 내지 0.8의 값을 지니고; 아래첨자 z 는 전형적으로 0 내지 0.95, 대안적으로는 0 내지 0.7, 대안적으로는 0 내지 0.15의 값을 지닌다. 또, 합계 $y+z$ 는 전형적으로 0.05 내지 1, 대안적으로는 0.5 내지 0.95, 대안적으로는 0.65 내지 0.9이다. 또한, 합계 $w+x$ 는 전형적으로 0 내지 0.95, 대안적으로는 0.05 내지 0.5, 대안적으로는 0.1 내지 0.35이다.

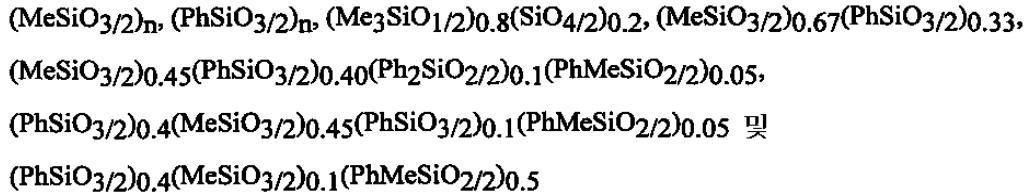
<31> 전형적으로, 실리콘 수지 중의 R^2 기의 적어도 10 몰%, 대안적으로는 적어도 50 몰%, 대안적으로는 적어도 80 몰%는 수소, 하이드록시 또는 가수분해가능한 기이다.

<32> 실리콘 수지는 전형적으로 500 내지 50,000, 대안적으로는 500 내지 10,000, 대안적으로는 1,000 내지 3,000의 수평균 분자량 (M_n)을 지니며, 여기서, 상기 분자량은 저각 레이저 광산란 검출기(low angle laser light scattering detector), 또는 굴절률 검출기 및 실리콘 수지 (MQ) 표준을 이용하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정된다.

<33> 실리콘 수지의 25°C 에서의 점도는 전형적으로 0.01 내지 100,000 Pa·s, 대안적으로는 0.1 내지 10,000 Pa·s, 대안적으로는 1 내지 100 Pa·s이다.

<34> 실리콘 수지는 $R^1R^2_2\text{SiO}_{1/2}$ 단위(즉, M 단위) 및/또는 $R^2_2\text{SiO}_{2/2}$ 단위(즉, D 단위)와 조합해서 $R^2\text{SiO}_{3/2}$ 단위(즉, T 단위), $R^2\text{SiO}_{3/2}$ 단위(즉, T 단위) 및 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위(즉, Q 단위), 또는 $R^2\text{SiO}_{3/2}$ 단위(즉, T 단위) 및/또는 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위(즉, Q 단위)를 포함하며, 여기서, R^1 및 R^2 는 위에서 기재되고 예시된 바와 같다. 예를 들어, 실리콘 수지는 T 수지, TQ 수지, DT 수지, MT 수지, MDT 수지, MQ 수지, DQ 수지, MDQ 수지, MTQ 수지, DTQ 수지 또는 MDTQ 수지일 수 있다.

<35> 실리콘 수지의 예로는



<36>

<37> (여기서, Me는 메틸이고, Ph는 페닐이며, 괄호 밖의 숫자로 표시된 아래첨자는 물분율을 나타내고, 아래첨자 n은 실리콘 수지가 500 내지 50,000의 수평균 분자량을 지니도록 하는 값임) 등을 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 식에 있어서, 단위의 순서는 특정되어 있지 않다.

<38> 축합-경화성 실리콘 조성물의 제1실시형태는, 각각 전술한 바와 같은, 단일의 실리콘 수지 혹은 2종 이상의 상이한 실리콘 수지를 포함하는 혼합물을 포함할 수 있다.

<39> 실리콘-결합된 수소 원자, 하이드록시기 또는 가수분해가능한 기를 함유하는 실리콘 수지의 제조방법은 당업계에 공지되어 있으며; 이들 수지의 다수는 상업적으로 입수할 수 있다. 실리콘 수지는 전형적으로 톨루엔 등과 같은 유기 용제 중에서 실레인 전구체(silane precursor)의 적절한 혼합물을 공가수분해(cohydrolyzing)시킴으로써 제조된다. 예를 들어, 실리콘 수지는 식 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiX}$ 를 지닌 실레인과 식 R^2SiX_3 를 지닌 실레인을 톨루엔 중에서 공가수분해시킴으로써 제조될 수 있고, 여기서, R^1 은 C_1 내지 C_{10} 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_{10} 할로젠-치환된 하이드로카빌이고, R^2 는 R^1 , -H 또는 가수분해가능한 기이며, X는 가수분해가능한 기이지만, 단, R^2 가 가수분해가능한 기인 경우, X는 R^2 보다 가수분해반응에 있어서 더욱 반응성이다. 염화수소산 수용액과 실리콘 가수분해물을 분리하고, 당해 가수분해물을 수세하여 잔류 산을 제거하고, 온화한 축합 촉매의 존재 하에 가열시켜 수지를 필요로 하는 점도로 "구체화"(즉, 응축)시킨다. 필요한 경우, 상기 수지는 유기 용제 중에서 축합 촉매로 더욱 처리하여 실리콘-결합된 하이드록시기의 함유량을 저감시킬 수 있다.

<40> 축합-경화성 실리콘 조성물의 제1실시형태는 추가의 성분을 포함할 수 있지만, 단, 당해 성분은, 실리콘 수지가 후술하는 바와 같이 저 열팽창 계수, 고 인장 강도 및 고 탄성을 지니는 경화된 실리콘 수지를 형성하도록 경화되는 것을 방지하지 못한다. 추가의 성분의 예로는 접착 촉진제; 염료; 안료; 산화방지제; 열안정제; UV 안정제; 난연제; 유동제어첨가제; 유기 용제, 가교제 및 축합 촉매 등을 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.

<41> 예를 들어, 상기 실리콘 조성물은 가교제 및/또는 축합 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 가교제는 식 $\text{R}^3\text{SiX}_{4-q}$ 를 지닐 수 있고, 여기서, 식 중, R^3 는 C_1 내지 C_8 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_8 할로젠-치환된 하이드로카빌이고, X는 가수분해가능한 기이며, q는 0 또는 1이다. R^3 로 표시되는 하이드로카빌기 및 할로젠-치환된 하이드로카빌기, 및 X로 표시되는 가수분해가능한 기는 위에서 기재되고 예시된 바와 같다.

<42> 가교제의 예로는

$\text{MeSi}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{Si}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$,
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$,
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 및 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 등의 알콕시실레인;
 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 및 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCOCH}_3)_3$ 등의
 오가노아세톡시실레인;
 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$, $\text{Si}[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_4$ 및
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ 등의 오가노이미노옥시실레인;
 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}_3]_3$ 및 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}[\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}_3]_3$ 등의 오가노아세트아미도실레인;
 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{NH}(\text{s}-\text{C}_4\text{H}_9)]_3$ 및 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})_3$ 등의 아미노실레인; 및

<43>
 <44> 오가노아미노옥시실레인 등을 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.

<45> 상기 가교제는, 각각 전술한 바와 같은, 단일의 실리콘 수지 혹은 2종 이상의 상이한 실리콘 수지를 포함하는 혼합물일 수 있다. 또한, 3작용성 및 4작용성 실레인의 제조방법은 당업계에 공지되어 있고; 이들 실레인의 다수는 상업적으로 입수할 수 있다.

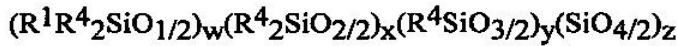
<46> 존재할 경우, 실리콘 조성물 중의 가교제의 농도는 실리콘 수지를 경화(가교)시키는 것이면 충분하다. 가교제의 정확한 양은 원하는 정도의 경화에 좌우되며, 이것은 일반적으로 실리콘 수지 중의 실리콘-결합된 수소 원자, 하이드록시기 또는 가수분해가능한 기의 몰수에 대한 가교제 중의 실리콘-결합된 가수분해가능한 기의 몰수의 비가 증가함에 따라 증가한다. 전형적으로, 가교제의 농도는 실리콘 수지 중의 실리콘-결합된 수소 원자, 하이드록시기 또는 가수분해가능한 기의 몰 당 0.2 내지 4 몰의 실리콘-결합된 가수분해가능한 기를 제공하는 것이면 충분하다. 가교제의 최적량은 통상의 실험에 의해 용이하게 결정될 수 있다.

<47> 전술한 바와 같이, 축합-경화성 실리콘 조성물의 제1실시형태는 적어도 1종의 축합 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 축합 촉매는 실리콘-결합된 하이드록시(실란올)기의 축합을 촉진시키는 데 전형적으로 이용되는 축합 촉매이면 어느 것이라도 가능하다. 축합 촉매의 예로는 아민류; 및 납, 주석, 아연 및 철과 카복실산과의 착체 등을 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 특히, 축합 촉매는 다이라우르산 주석, 다이옥토산 주석 및 테트라뷰틸 주석 등의 주석(II) 및 주석(IV) 화합물; 티탄 테트라뷰톡사이드 등의 티탄 화합물로부터 선택될 수 있다.

<48> 존재할 경우, 축합 촉매의 농도는, 실리콘 수지의 총 중량에 의거해서, 전형적으로 0.1 내지 10%(w/w), 대안적으로는 0.5 내지 5%(w/w), 대안적으로는 1 내지 3%(w/w)이다.

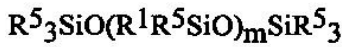
<49> 제2실시형태에 의하면, 축합-경화성 실리콘 조성물은 (A) (i) 하기 식 II를 지닌 실리콘 수지 및 (ii) 상기 (i)의 가수분해가능한 전구체로부터 선택된 유기 실리콘 화합물과, 하기 식 III을 지닌 실리콘 고무, 물, 축합 촉매 및 유기 용제의 존재 하에 반응시켜 가용성 반응 생성물을 형성함으로써 제조된 고무-변성된 실리콘 수지; 및 (B) 축합 촉매를 포함하되, 단, 상기 식 II를 지닌 실리콘 수지는 분자 당 실리콘-결합된 하이드록시기 또는 가수분해가능한 기를 평균 적어도 2개 지니고, 상기 식 III을 지닌 실리콘 고무는 분자 당 실리콘-결합된 가수분해가능한 기를 평균 적어도 2개 지니며, 상기 식 II를 지닌 실리콘 수지 중의 실리콘-결합된 하이드록시 또는 가수분해가능한 기에 대한 상기 식 III을 지닌 실리콘 고무 중의 실리콘-결합된 가수분해가능한 기의 몰비는 0.01 내지 1.5이다:

<50> [식 II]



<51>

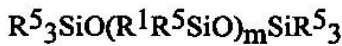
<52> [식 III]



<53>

<54> 식 중, R^1 은 C_1 내지 C_{10} 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_{10} 할로젠-치환된 하이드로카빌이고, R^4 는 R^1 , $-OH$ 또는 가수분해가능한 기이며, R^5 는 R^1 또는 가수분해가능한 기이고, m 은 2 내지 1,000이며, w 는 0 내지 0.95이고, x 는 0 내지 0.95이며, y 는 0 내지 1이고, z 는 0 내지 0.95이며, $w+x+y+z=1$ 이고, $y+z$ 는 0.05 내지 1이며, $w+x$ 는 0 내지 0.95이다.

<55> 상기 성분 (A)는 (i) 식 II: $(R^1R^4_2SiO_{1/2})_w(R^4_2SiO_{2/2})_x(R^4SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ 를 지닌 적어도 1종의 실리콘 수지 및 (ii) 상기 (i)의 가수분해가능한 전구체로부터 선택된 유기 실리콘 화합물과, 식 III:



을 지닌 적어도 1종의 실리콘 고무를, 물, 축합 촉매 및 유기 용제의 존재 하에 반응시켜 가용성 반응 생성물을 형성함으로써 제조된 고무-변성된 실리콘 수지이며, 여기서, R^1 , w , x , y , z , $y+z$ 및 $w+x$ 는 식 I을 지닌 실리콘 수지에 대해서 위에서 기재되고 예시된 바와 같고, R^4 및 R^5 로 표시되는 가수분해가능한 기는 R^2 에 대해서 위에서 기재되고 예시된 바와 같으며, m 은 2 내지 1,000의 값을 지니지만, 단, 상기 식 II를 지닌 실리콘 수지는 분자 당 실리콘-결합된 하이드록시기 또는 가수분해가능한 기를 평균 적어도 2개 지니고, 상기 식 III을 지닌 실리콘 고무는 분자 당 실리콘-결합된 가수분해가능한 기를 평균 적어도 2개 지니며, 상기 식 II를 지닌 실리콘 수지 중의 실리콘-결합된 하이드록시기 혹은 가수분해가능한 기에 대한 상기 식 III을 지닌 실리콘 고무 중의 실리콘-결합된 가수분해가능한 기의 몰비는 0.01 내지 1.5이다. 본 명세서에 이용되는 바와 같이, "가용성 반응 생성물"이란 용어는 상기 성분 (A)를 제조하기 위한 반응의 생성물이 유기 용제 중에서 혼화되지만 침전 혹은 현탁을 형성하지 않는 것을 의미한다.

<56> 상기 실리콘 수지(i) 중의 R^4 기의 전형적으로 적어도 10 몰%, 대안적으로는 적어도 50 몰%, 대안적으로는 적어도 80 몰%는 하이드록시기 또는 가수분해가능한 기이다.

<57> 상기 실리콘 수지(i)는 전형적으로 500 내지 50,000, 대안적으로는 500 내지 10,000, 대안적으로는 1,000 내지 3,000의 수평균 분자량(Mn)을 지니며, 여기서, 상기 분자량은 저각 레이저 광산란 검출기 또는 굴절률 검출기 및 실리콘 수지 (MQ) 표준을 이용하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정된다.

<58> 실리콘 수지(i)의 25°C에서의 점도는 전형적으로 0.01 내지 100,000 Pa·s, 대안적으로는 0.1 내지 10,000 Pa·s, 대안적으로는 1 내지 100 Pa·s이다.

<59> 상기 실리콘 수지(i)는 $R^1R^4_2SiO_{1/2}$ 단위(즉, M 단위) 및/또는 $R^4_2SiO_{2/2}$ 단위(즉, D 단위)와 조합해서 $R^4SiO_{3/2}$ 단위(즉, T 단위), $R^4SiO_{3/2}$ 단위(즉, T 단위) 및 $SiO_{4/2}$ 단위(즉, Q 단위), 또는 $R^4SiO_{3/2}$ 단위(즉, T 단위) 및/또는 $SiO_{4/2}$ 단위(즉, Q 단위)를 포함하며, 여기서, R^1 및 R^4 는 위에서 기재되고 예시된 바와 같다. 예를 들어, 실리콘 수지는 T 수지, TQ 수지, DT 수지, MT 수지, MDT 수지, MQ 수지, DQ 수지, MDQ 수지, MTQ 수지, DTQ 수지 또는 MDTQ 수지일 수 있다.

<60> 실리콘 수지(i)로서 이용하기에 적합한 실리콘 수지의 예로는 이하의 식:



<61> 및 $(PhSiO_{3/2})_{0.3}(SiO_{4/2})_{0.1}(Me_2SiO_{2/2})_{0.2}(Ph_2SiO_{2/2})_{0.4}$

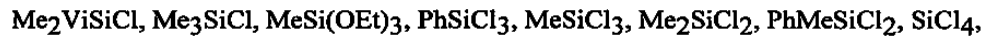
<62> 을 지닌 수지(식 중, Me는 메틸이고, Ph는 페닐이며, 괄호 밖의 숫자로 표시된 아래첨자는 물분율을 나타내고, 아래첨자 n은 실리콘 수지가 500 내지 50,000의 수평균 분자량을 지니도록 하는 값임) 등을 들 수 있지만, 이들

로 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 식에 있어서, 단위의 순서는 특정되어 있지 않다.

<63> 실리콘 수지(i)는, 각각 식 II를 지니는, 단일의 실리콘 수지 또는 2종 이상의 상이한 실리콘 수지를 포함하는 혼합물일 수 있다.

<64> 실리콘 수지(i)로서 이용하기에 적합한 실리콘 수지의 제조방법은 당업계에 공지되어 있고; 이들 수지의 다수는 상업적으로 입수할 수 있다. 예를 들어, 실리콘 수지는, 상기 식 I을 지닌 실리콘 수지에 대해서 위에서 설명한 바와 같이, 전형적으로 톨루엔 등과 같은 유기 용제 중에서 실레인 전구체의 적절한 혼합물을 공가수분해시킴으로써 제조된다.

<65> 유기실리콘 화합물은 (ii) 상기 식 II를 지닌 실리콘 수지의 가수분해가능한 전구체일 수 있다. 본 명세서에 이용되는 바와 같이, "가수분해가능한 전구체"란 용어는 상기 식 II를 지닌 실리콘 수지의 제조를 위한 출발 물질(전구체)로서 이용하기에 적합한 가수분해가능한 기를 지닌 실레인을 의미한다. 가수분해가능한 전구체는 식 $R^1R^4_2SiX$, $R^4_2SiX_2$, R^4SiX_3 및 SiX_4 로 표시될 수 있고, 이때, R^1 은 C_1 내지 C_{10} 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_{10} 할로겐-치환된 하이드로카빌이며, R^4 는 R^1 또는 가수분해가능한 기이고, X는 가수분해가능한 기이다. 가수분해가능한 전구체의 예로는 이하의 식:



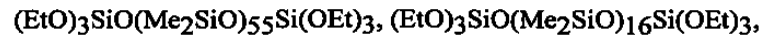
<66> **Ph_2SiCl_2 , $PhSi(OMe)_3$, $MeSi(OMe)_3$, $PhMeSi(OMe)_2$ 및 $Si(OEt)_4$**

<67> 을 지닌 실레인(식 중, Me는 메틸이고, Et는 에틸이며, Ph는 페닐임) 등을 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.

<68> 가수분해가능한 기를 지닌 실레인의 제조방법은 당업계에 공지되어 있고; 이들 화합물의 다수는 상업적으로 입수할 수 있다.

<69> 실리콘 고무의 식 III에 있어서, R^1 및 R^5 는 위에서 기재되고 예시된 바와 같고, 아래첨자 m은 전형적으로 2 내지 1,000, 대안적으로는 4 내지 500, 대안적으로는 8 내지 400의 값을 지닌다.

<70> 상기 식 III을 지닌 실리콘 고무의 예로는, 이하의 식:



<71> **$(EtO)_3SiO(Me_2SiO)_{386}Si(OEt)_3$ 및 $(EtO)_2MeSiO(PhMeSiO)_{10}SiMe(OEt)_2$**

<72> 을 지닌 실리콘 고무(식 중, Me는 메틸이고, Et는 에틸임) 등을 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.

<73> 상기 식 III을 지닌 실리콘 고무는, 각각 상기 정의된 바와 같은, 단일의 실리콘 고무 또는 2종 이상의 상이한 실리콘 고무를 포함하는 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 실리콘 고무는, 식 III의 m 값으로 표시되는 dp(중합도: degree of polymerization)가 약 15인 제1실리콘 고무와, dp가 약 350인 제2실리콘 고무르 포함할 수 있다.

<74> 실리콘-결합된 가수분해가능한 기를 함유하는 실리콘 고무의 제조방법은 당업계에 공지되어 있고; 이들 화합물의 다수는 상업적으로 입수할 수 있다. 상기 성분(A)의 고무-변성된 실리콘 수지의 제조에 이용되는 축합 촉매는 축합-경화성 실리콘 조성물의 제1실시형태에 대해서 위에서 기재되고 예시된 바와 같다. 특히, 티탄 화합물은 상기 성분 (A)의 제조에 이용하는 데 적합한 축합 촉매이다.

<75> 상기 유기 용제는 적어도 1종의 유기 용제이다. 이 유기 용제는, 이하에 설명된, 성분(A)를 제조하기 위한 조건 하에서 유기실리콘 화합물, 실리콘 고무 또는 고무-변성된 실리콘 수지와 반응하지 않고 전술한 성분들과 섞일 수 있는 비양성자성 혹은 양극성의 비양성자성 유기 용제라면 어느 것이라도 가능하다.

<76> 유기 용제의 예로는 n-펜테인, 헥세인, n-헵테인, 아이소옥테인 및 도데케인 등의 포화 지방족 탄화수소류; 사이클로펜테인 및 사이클로헥세인 등의 지환식 탄화수소류; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 메시틸렌 등의 방향족 탄화수소류; 테트라하이드로퓨란(THF) 및 다이옥세인 등의 환식 에테류; 메틸 아이소부틸 케톤(MIBK) 등의 케톤류; 트라이클로로에테인 등의 할로젠화 알케인류; 및 브로모벤젠 및 클로로벤젠 등의 할로젠화 방향족 탄화수소류 등을 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 상기 유기 용제는, 각각 상기 정의된 바와 같은, 단일의 유기 용제 또는 2종 이상의 상이한 유기 용제를 포함하는 혼합물일 수 있다.

- <77> 유기실리콘 화합물, 실리콘 고무, 축합 촉매 및 유기 용제는 임의의 순서로 배합될 수 있다. 전형적으로, 유기실리콘 화합물, 실리콘 고무 및 유기 용제는 축합 촉매이 도입 전에 배합된다.
- <78> 식 II를 지닌 실리콘 수지 중의 실리콘-결합된 하이드록시기 혹은 가수분해가능한 기에 대한 실리콘 고무 중의 실리콘-결합된 가수분해가능한 기의 몰비는 전형적으로 0.01 내지 1.5, 대안적으로는 0.05 내지 0.8, 대안적으로는 0.2 내지 0.5이다.
- <79> 반응 혼합물 중의 물의 농도는 유기실리콘 화합물 중의 R⁴기의 성질과 실리콘 고무 중의 실리콘-결합된 가수분해가능한 기의 성질에 따라 좌우된다. 유기실리콘 화합물이 가수분해가능한 기를 함유할 경우, 물의 농도는 유기실리콘 화합물 및 실리콘 고무 중의 가수분해가능한 기의 가수분해에 영향을 미치는 것이면 충분하다. 예를 들어, 물의 농도는 조합된 유기실리콘 화합물과 실리콘 고무 중의 가수분해가능한 기의 몰 당 전형적으로 0.01 내지 3 몰, 대안적으로는 0.05 내지 1 몰이다. 유기실리콘 화합물이 가수분해가능한 기를 함유하지 않을 경우, 반응 혼합물 중에 오직 흔적량, 예를 들어, 100 ppm의 물이 필요하다. 물의 흔적량은 통상 반응물 및/또는 용매 중에 존재한다.
- <80> 축합 촉매의 농도는 유기실리콘 화합물과 실리콘 고무와의 축합 반응을 촉매하는 것이면 충분하다. 전형적으로, 축합 촉매의 농도는, 유기실리콘 화합물의 중량에 의거해서, 0.01 내지 2%(w/w), 대안적으로는 0.01 to 1%(w/w), 대안적으로는 0.05 내지 0.2%(w/w)이다.
- <81> 유기 용제의 농도는, 반응 혼합물의 총 중량에 의거해서, 전형적으로 10 내지 95%(w/w), 대안적으로는 20 내지 85%(w/w), 대안적으로는 50 내지 80%(w/w)이다.
- <82> 반응은 전형적으로 실온(~23 ± 2°C) 내지 180°C, 대안적으로는 실온 내지 100°C의 온도에서 수행된다.
- <83> 반응 시간은 유기실리콘 화합물의 구조, 실리콘 고무의 구조 및 온도를 비롯한 수개의 인자에 좌우된다. 성분들은 전형적으로 축합 반응을 완결시키는 데 충분한 시간 기간 동안 반응하도록 허용된다. 이것은 실리콘 고무에 원래 존재하는 실리콘-결합된 가수분해가능한 기의 적어도 95 몰%, 대안적으로는 적어도 98 몰%, 대안적으로는 적어도 99 몰%가, ²⁹Si NMR 분광분석법에 의해 결정되는 바와 같이, 축합 반응에서 소비될 때까지 반응하도록 허용되는 것을 의미한다. 반응 시간은 전형적으로 실온(~23 ± 2°C) 내지 100°C의 온도에서 1 내지 30시간이다. 최적 반응 시간은 이하의 실시예 부분에서 기재된 방법을 이용해서 통상의 실험에 의해 결정될 수 있다.
- <84> 고무-변성된 실리콘 수지는 축합-경화성 실리콘 조성물의 제2실시형태에서 단리 혹은 정제 없이 이용될 수 있거나, 상기 수지는 증발의 통상의 방법에 의해 용제의 대부분으로부터 분리될 수 있다. 예를 들어, 반응 혼합물은 감압 하에 가열될 수 있다.
- <85> 축합-경화성 실리콘 조성물의 제2실시형태의 성분 (B)는 적어도 1종의 축합 촉매이고, 여기서, 상기 촉매는 실리콘 조성물의 제1실시형태에 대해서 위에서 기재되고 예시된 바와 같다. 특히, 아연 화합물 및 아민류가 존재하는 실리콘 조성물의 성분 (B)로서 이용하기에 적합하다.
- <86> 성분 (B)의 농도는, 성분 (A)의 중량에 의거해서, 전형적으로 0.1 내지 10%(w/w), 대안적으로는 0.5 내지 5%(w/w), 대안적으로는 1 내지 3%(w/w)이다.
- <87> 축합-경화성 실리콘 조성물의 제2실시형태는 추가의 성분을 포함할 수 있고, 단, 이 성분은, 후술하는 바와 같이, 실리콘 수지가 경화되어 저 열팽창 계수, 고 인장 강도 및 고 탄성을 지니는 경화된 실리콘 수지를 형성하는 것을 방지하지 못한다. 추가의 성분의 예로는 접착 촉진제, 염료, 안료, 산화방지제, 열안정제, UV 안정제, 난연제, 유동제/첨가제, 가교제 및 유기 용제 등을 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.
- <88> 예를 들어, 축합-경화성 실리콘 조성물의 제2실시형태는 식 R_q³SiX_{4-q}를 지닌 가교제를 추가로 포함할 수 있고, 여기서, R³, X 및 q는 제1실시형태의 가교제에 대해서 위에서 기재되고 예시된 바와 같다. 가교제는, 각각 전술한 바와 같은, 단일의 실리콘 수지 혹은 2종 이상의 상이한 실리콘 수지를 포함하는 혼합물일 수 있다.
- <89> 존재할 경우, 축합-경화성 실리콘 조성물의 제2실시형태 중의 가교제의 농도는 상기 성분(A)의 고무-변성된 실리콘 수지를 경화(가교)시키는 것이면 충분하다. 과잉량의 가교제는 원하는 정도의 경화에 좌우되며, 이것은 일반적으로 고무-변성된 실리콘 수지 중의 실리콘-결합된 하이드록시기 또는 가수분해가능한 기의 몰수에 대한 가교제 중의 실리콘-결합된 가수분해가능한 기의 몰수의 비가 증가함에 따라 증가한다. 전형적으로, 가교제의

농도는 고무-변성된 실리콘 수지 중의 실리콘-결합된 하이드록시기 혹은 가수분해가능한 기의 몰 당 0.2 내지 4 몰의 실리콘-결합된 가수분해가능한 기를 제공하는 것이면 충분하다. 가교제의 최적량은 통상의 실험에 의해 용이하게 결정될 수 있다.

- <90> 나노재료-충전된 실리콘 조성물의 탄소 나노재료는 약 200 nm 미만의 적어도 하나의 물리적 치수(예를 들어, 입자 직경, 섬유 직경, 층 두께)를 지니는 탄소 재료이면 어느 것이라도 가능하다. 탄소 나노재료의 예로는 양자점(quantum dot), 중공 구(hollow sphere) 및 풀러렌 등의 약 200 nm 미만의 세 치수를 지니는 카본 나노입자; 나노튜브(예를 들어, 단일벽 나노튜브 및 다중벽 나노튜브) 및 나노섬유(예를 들어, 축방향 정렬, 관상 및 헤링본 혹은 생선뼈(fishbone)형 나노섬유) 등의 약 200 nm 미만의 두 치수를 지니는 섬유질 탄소 나노재료; 및 탄소 나노판상물(예를 들어, 박리흑연(exfoliated graphite) 및 그래펜 시트) 등의 약 200 nm 미만의 1개의 치수를 지니는 층상 탄소 나노재료 등을 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 탄소 나노재료는 전기전도성 혹은 반도체일 수 있다.
- <91> 탄소 나노재료는 또한 승온된 온도에서 상기 탄소 나노재료를 산화성 산 혹은 산들의 혼합물로 처리함으로써 제조된 산화된 탄소 나노재료일 수도 있다. 예를 들어, 탄소 나노재료는 40 내지 150℃의 온도에서 1 내지 3시간 동안 당해 재료를 진한 질산과 진한 황산(1:3 v/v, 25 ml/탄소 g)의 혼합물 중에서 가열함으로써 산화될 수 있다.
- <92> 탄소 나노재료는, 각각 전술한 바와 같은, 단일의 탄소 나노재료 또는 2종 이상의 상이한 탄소 나노재료를 포함하는 혼합물일 수 있다.
- <93> 탄소 나노재료의 농도는, 나노재료-충전된 실리콘 조성물의 총 중량에 의거해서, 전형적으로 0.0001 내지 99%(w/w), 대안적으로는 0.001 내지 50%(w/w), 대안적으로는 0.01 내지 25%(w/w), 대안적으로는 0.1 내지 10%(w/w), 대안적으로는 1 내지 5%(w/w)이다.
- <94> 탄소 나노재료의 제조방법은 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 카본 나노입자(예를 들어, 풀러렌) 및 섬유질 탄소 나노재료(예를 들어, 나노튜브 및 나노섬유)는 이하의 방법, 즉 아크 방전, 레이저 삭마 및 촉매 화학 기상 증착법 중 적어도 하나를 이용해서 제조될 수 있다. 아크 방전법에 있어서, 2개의 흑연 봉 사이의 아크 방전은, 가스 분위에 따라, 단일벽 나노튜브, 다중벽 나노튜브 및 풀러렌을 생성한다. 레이저 삭마법에서는, 금속 촉매가 장진된 흑연 표적이 관상로(tube furnace) 중에서 레이저의 조사에 의해서, 단일벽 나노튜브 및 다중벽 나노튜브를 생성한다. 촉매 화학 기상 증착법에서는, 탄소-함유 가스 혹은 가스 혼합물이 500 내지 1000℃의 온도(및 상이한 압력)에서 금속 촉매를 함유하는 관상로 속에 도입되어 탄소 나노튜브 및 나노섬유를 생성한다. 탄소 나노판상물(carbon nanoplatelet)은 흑연의 층간삽입 및 박리에 의해 제조될 수 있다.
- <95> 나노재료-충전된 실리콘 조성물은 실리콘 수지와 탄소 나노재료를 단일 부분으로 함유하는 1-부분(one-part) 조성물, 또는, 대안적으로는, 이들 성분을 포함하는 2개 이상의 부분으로 다수-부분(multi-part) 조성물일 수 있다. 실리콘 조성물이 촉합 촉매를 이용할 경우, 이 조성물은, 전형적으로, 실리콘 수지와 촉합 촉매가 별개의 부분으로 있는 2-부분 조성물이다.
- <96> 섬유 강화제는 섬유를 포함하는 강화제이면 어느 것이라도 가능하며, 이때, 강화제는 고 탄성 및 고 인장 강도를 지닌다. 섬유 강화제는 전형적으로 25℃에서 적어도 3 GPa의 영률을 지닌다. 예를 들어, 강화제는 전형적으로 25℃에서 3 내지 1,000 GPa, 대안적으로는 3 내지 200 GPa, 대안적으로는 10 내지 100 GPa의 영률을 지닌다. 또한, 강화제는 전형적으로 25℃에서 적어도 50 MPa의 인장 강도를 지닌다. 예를 들어, 강화제는 전형적으로 25℃에서 50 내지 10,000 MPa, 대안적으로는 50 내지 1,000 MPa, 대안적으로는 50 내지 500 MPa의 인장 강도를 지닌다.
- <97> 섬유 강화제는, 예컨대, 천 등의 직포; 매트 혹은 조방사 등의 부직포; 또는 성긴(loose)(개별적인) 섬유일 수 있다. 상기 강화제에 있어서의 섬유는 전형적으로 원통형상이고, 1 내지 100 μm, 대안적으로는 1 내지 20 μm, 대안적으로는 1 내지 10 μm의 직경을 지닌다. 성긴 섬유는, 당해 섬유가 일반적으로 비파괴 방식으로 강화 실리콘 수지 필름을 통해 뻗어 있는 것을 의미하는 연속적일 수 있고, 또는 쇼핑(chopped)되어 있을 수도 있다.
- <98> 섬유 강화제는 전형적으로 유기 오염물을 제거하기 위하여 사용 전에 전처리된다. 예를 들어, 섬유 강화제는 상승된 온도, 예를 들어, 575℃에서 적절한 시간 기간, 예를 들어 2시간 동안 공기 중에서 가열된다.
- <99> 섬유 강화제의 예로는, 유리 섬유; 석영 섬유; 그라파이트 섬유; 나일론 섬유; 폴리에스터 섬유; Kevlar(등록상표) 및 Nomex(등록상표) 등의 아라미드 섬유; 폴리에틸렌 섬유; 폴리프로필렌 섬유; 및 탄화규소 섬유 등을 포

함하는 강화재를 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.

- <100>

섬유 강화재는 각종 방법을 이용해서 나노재료-충전된 실리콘 조성물 중에 함침될 수 있다. 예를 들어, 제1방법에 의하면, 섬유 강화재는 (i) 나노재료-충전된 실리콘 조성물을 이형 라이너에 도포하여 실리콘 필름을 형성하는 단계; (ii) 당해 필름 속에 섬유 강화재를 매립하는 단계; 및 (iii) 상기 매립된 섬유 강화재에 나노재료-충전된 실리콘 조성물을 도포하여 함침된 섬유 강화재를 형성하는 단계에 의해 함침될 수 있다.
- <101>

상기 단계 (i)에서, 상기 기재된 나노재료-충전된 실리콘 조성물을 이형 라이너에 도포하여 실리콘 필름을 형성할 수 있다. 이형 라이너는, 후술하는 바와 같이, 강화 실리콘 수지 필름이 당해 실리콘 수지가 경화된 후 박리(delamination)에 의한 손상 없이 제거될 수 있는 표면을 지닌 강성 혹은 가요성 재료이면 어느 것이라도 가능하다. 이형 라이너의 예로는, 나일론, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리이미드 등을 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.
- <102>

상기 나노재료-충전된 실리콘 조성물은, 예컨대, 스핀 코팅, 침지, 분무, 솔질, 압출 혹은 스크린-인쇄 등의 통상의 코팅 수법을 이용해서 이형 라이너에 도포될 수 있다. 실리콘 조성물은 이하의 단계 (ii)에서 섬유 강화재를 매립시키는 데 충분한 양으로 적용된다.
- <103>

단계 (ii)에서, 섬유 강화재는 실리콘 필름 속에 매립된다. 섬유 강화재는 필름 상에 당해 강화재를 단순히 올려 놓고 상기 필름의 조성물이 상기 강화재를 배어들게 함으로써 실리콘 필름 중에 매립될 수 있다.
- <104>

단계 (iii)에서, 나노재료-충전된 실리콘 조성물을 상기 매립된 섬유 강화재에 도포하여 함침된 섬유 강화재를 형성한다. 상기 실리콘 조성물은 단계 (i)에 대해서 위에서 설명한 바와 같이, 상기 매립된 섬유 강화재에 통상의 방법을 이용해서 도포될 수 있다.
- <105>

상기 제1방법은 (iv) 상기 함침된 섬유 강화재에 제2이형 라이너를 도포하여 조립체를 형성하는 단계; 및 (v) 상기 조립체를 압축시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 또, 상기 제1방법은, 단계 (ii) 후이면서 단계 (iii) 전에, 상기 매립된 섬유 강화재를 탈가스시키는(degassing) 단계 및/또는 단계 (iii) 후이면서 단계 (iv) 전에, 함침된 섬유 강화재를 탈가스시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- <106>

상기 조립체는 과잉량의 실리콘 조성물 및/또는 포획된 공기를 제거하고, 함침된 섬유 강화재의 두께를 저감시키기 위해 압축될 수 있다. 상기 조립체는 스테인레스강재 롤러, 유압식 프레스, 고무 롤러 혹은 라미네이팅 롤 세트 등의 통상의 장비를 이용해서 압축될 수 있다. 상기 조립체는 전형적으로 1,000 Pa 내지 10 MPa의 압력 및 실온($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) 내지 50°C 의 온도에서 압축된다.
- <107>

상기 매립된 섬유 강화재 또는 함침된 섬유 강화재는, 상기 매립된 강화재 중에 포획된 가스를 제거하는 데 충분한 시간 동안 실온($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) 내지 60°C 의 온도에서 진공으로 함으로써 탈가스될 수 있다.
- <108>

대안적으로는, 제2방법에 의하면, 섬유 강화재는 (i) 섬유 강화재를 이형 라이너 상에 증착시키는 단계; (ii) 상기 섬유 강화재를 나노재료-충전 실리콘 조성물에 매립시키는 단계; 및 (iii) 상기 나노재료-충전된 실리콘 조성물을 상기 매립된 섬유 강화재에 도포하여 함침된 섬유 강화재를 형성하는 단계에 의해 나노재료-충전된 실리콘 조성물 중에 함침될 수 있다. 상기 제2방법은 (iv) 상기 함침된 섬유 강화재에 제2이형 라이너를 도포하여 조립체를 형성하는 단계; 및 (v) 상기 조립체를 압착시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 제2방법에 있어서, 단계 (iii) 내지 (v)는 나노재료-충전된 실리콘 조성물 중에 섬유 강화재를 함침시키는 상기 제1방법에 대해서 위에서 설명한 바와 같다. 또한, 상기 제2방법은 단계 (ii) 후이면서 단계 (iii) 전에 상기 매립된 섬유 강화재를 탈가스시키는 단계 및/또는 단계 (iii) 후이면서 단계 (iv) 전에, 상기 함침된 섬유 강화재를 탈가스시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- <109>

단계 (ii)에서, 상기 섬유 강화재는 나노재료-충전된 실리콘 조성물 중에 매립된다. 상기 강화재는 당해 강화재를 상기 조성물로 단순히 피복하여 당해 조성물이 상기 강화재에 스며들게 함으로써 나노재료-충전된 실리콘 조성물 중에 매립될 수 있다.
- <110>

또한, 섬유 강화재가 직포 혹은 부직포인 경우, 상기 강화재는 조성물을 통과함으로써 나노재료-충전된 실리콘 조성물 중에 함침될 수 있다. 상기 직포는 전형적으로 실온($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$)에서 1 내지 1,000 cm/s의 속도로 나노재료-충전된 실리콘 조성물을 통과한다
- <111>

강화 실리콘 수지 필름을 제조하는 방법의 제2단계에 있어서, 상기 함침된 섬유 강화재의 실리콘 수지는 경화된 다. 실리콘 수지를 경화시키는 조건은 당해 수지 중의 실리콘-결합된 기의 성질에 좌우된다. 예를 들어, 함침된 섬유 강화재의 실리콘 수지가 실리콘-결합된 하이드록시기를 함유할 경우, 상기 실리콘 수지는 상기 함침된

섬유 강화재를 가열함으로써 경화(즉, 가교)될 수 있다. 예를 들어, 실리콘 수지는 전형적으로 상기 함침된 섬유 강화재를 50 내지 250℃의 온도에서 1 내지 50시간 동안 가열함으로써 경화될 수 있다. 실리콘 조성물이 축합 촉매를 포함할 경우, 상기 실리콘 수지는 전형적으로 보다 낮은 온도, 예컨대, 실온($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) 내지 200℃에서 경화될 수 있다.

- <112> 또한, 상기 함침된 섬유 강화재의 실리콘 수지가 실리콘-결합된 수소 원자를 포함할 경우(예를 들어, 실리콘 조성물의 제1실시형태의 실리콘 수지), 당해 실리콘 수지는 함침된 섬유 강화재를 100 내지 450℃의 온도에서 0.1 내지 20시간 동안 수분 혹은 산소에 대해서 노출시킴으로써 경화될 수 있다. 실리콘 조성물이 축합 촉매를 함유할 경우, 상기 실리콘 수지는 전형적으로 보다 낮은 온도, 예컨대, 실온($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) 내지 400℃에서 경화될 수 있다.
- <113> 또, 함침된 섬유 강화재의 실리콘 수지가 실리콘-결합된 가수분해가능한 기를 함유할 경우, 상기 실리콘 수지는 상기 함침된 섬유 강화재를 실온($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) 내지 250℃, 대안적으로는 100 내지 200℃의 온도에서 1 내지 100시간 동안 수분에 노출시킴으로써 경화될 수 있다. 예를 들어, 실리콘 수지는 전형적으로 상기 함침된 섬유 강화재를 실온($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) 내지 150℃의 온도에서, 0.5 내지 72시간 동안 30%의 상대 습도에 노출시킴으로써 경화될 수 있다. 경화는 열의 인가, 높은 습도에의 노출 및/또는 상기 조성물에서의 축합 촉매의 첨가에 의해 가속될 수 있다.
- <114> 함침된 섬유 강화재의 실리콘 수지는, 전술한 바와 같이, 축합-경화성 실리콘 조성물 중에 섬유 강화재를 함침시키는 데 이용되는 방법에 따라서, 대기압 혹은 대기압보다 낮은 압력에서 경화될 수 있다. 예를 들어, 함침된 섬유 강화재가 제1이형 라이너와 제2이형 라이너 사이에 둘러싸이지 않을 경우, 실리콘 수지는 전형적으로 공기 중 대기압에서 경화된다. 대안적으로는, 함침된 섬유 강화재가 제1이형 라이너와 제2이형 라이너 사이에 둘러싸여 있을 경우, 실리콘 수지는 전형적으로 감압 하에 경화된다. 예를 들어, 실리콘 수지는 1,000 내지 20,000 Pa, 대안적으로는 1,000 내지 5,000 Pa의 압력 하에 가열될 수 있다. 실리콘 수지는 종래의 진공 백 법(vacuum bagging process)을 이용해서 감압 하에 경화될 수 있다. 전형적인 방법에 있어서, 함침된 섬유 강화재 위에 블리더(bleeder)(예를 들어, 폴리에스터)를 도포하고, 이 블리더 위에 브리더(breather)(예를 들어, 나일론, 폴리에스터)를 적용하며, 이 브리더 위에 진공 노즐을 구비한 진공 백 필름(예를 들어, 나일론)을 도포하고, 얻어진 조립체를 테이프로 밀봉하며, 이 밀봉된 조립체에 진공(예를 들어, 1,000 Pa)을 적용하고, 필요에 따라, 배기된 조립체를 전술한 바와 같이 가열한다.
- <115> 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법은 이형 라이너(들)로부터 경화된 실리콘 수지 필름을 분리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 경화된 실리콘 수지 필름은 당해 필름을 이형 라이너로부터 기계적으로 박리함으로써 당해 이형 라이너로부터 분리될 수 있다.
- <116> 본 발명의 방법은 실리콘 수지 필름의 두께를 증가시키기 위하여 함침 단계와 경화 단계를 반복하는 것을 추가로 포함하되, 이때 동일한 나노재료-충전된 실리콘 조성물이 각 함침을 위해 이용된다.
- <117> 본 발명의 방법은 강화 실리콘 수지 필름의 적어도 일부 상에 코팅을 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있지만, 이때 코팅 및 필름의 경화된 실리콘 수지는, 예컨대, 두께, 폴리머 조성, 가교 밀도 및 탄소 나노재료 혹은 섬유 강화재의 농도를 비롯한 다수의 물성 및 화학적 특성 중 적어도 하나가 다르다. 코팅의 예로는 하이드로실릴화-경화성 실리콘 수지 혹은 축합-경화성 실리콘 수지를 경화시킴으로써 제조된 경화된 실리콘 수지; 오가노실세스퀴옥세인 수지의 졸을 경화시킴으로써 제조된 경화된 실리콘 수지; 산화인듐주석, 이산화규소 및 이산화티탄 등의 무기 산화물; 질화규소 및 질화 갈륨 등의 무기 질화물; 구리, 은, 금, 니켈 및 크롬 등의 금속; 및 비정질 실리콘, 미세결정성 실리콘 및 다결정성 실리콘 등의 실리콘 등을 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.
- <118> 본 발명의 강화 실리콘 수지 필름은, 전형적으로, 경화된 실리콘 수지를 10 내지 99%(w/w), 대안적으로는 30 내지 95%(w/w), 대안적으로는 60 내지 95%(w/w), 대안적으로는 80 내지 95%(w/w) 포함한다. 또한, 강화 실리콘 수지 필름은 전형적으로 15 내지 500 μm , 대안적으로는 15 내지 300 μm , 대안적으로는 20 내지 150 μm , 대안적으로는 30 내지 125 μm 의 두께를 지닌다.
- <119> 강화 실리콘 수지 필름은, 전형적으로, 당해 필름이 균열을 일으키는 일없이 3.2 mm 이하의 직경을 지닌 원통형 강철 맨드릴 위에서 구부러질 수 있도록 가요성을 지니며, 이때 가요성은 ASTM 표준 D522-93a, B 방법에 기재된 바와 같이 결정된다.
- <120> 강화 실리콘 수지 필름은, 탄소 나노재료가 없는 동일한 실리콘 조성물로부터 제조된 실리콘 수지 필름에 비해

서, 낮은 선형 열팽창계수(CTE), 고 인장 강도, 고 탄성, 및 열에 의해 유도되는 균열에 대한 높은 내성을 지닌다. 예를 들어, 상기 필름은 전형적으로 실온($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) 내지 200°C 의 온도에서 0 내지 $80 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$, 대안적으로는 0 내지 $20 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$, 대안적으로는 2 내지 $10 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 의 CTE를 지닌다. 또한, 상기 필름은 전형적으로 25°C 에서 50 내지 200 MPa, 대안적으로는 80 내지 200 MPa, 대안적으로는 100 내지 200 MPa의 인장 강도를 지닌다. 또한, 상기 강화 실리콘 수지 필름은 전형적으로 25°C 에서 2 내지 10 GPa, 대안적으로는 2 내지 6 GPa, 대안적으로는 3 내지 5 GPa의 영률을 지닌다.

<121> 강화 실리콘 수지 필름의 투명도는, 예컨대, 경화된 실리콘 수지의 조성, 필름의 두께, 및 섬유 강화제의 굴절률 등의 다수의 인자에 좌우된다. 강화 실리콘 수지 필름은 전형적으로 전자스펙트럼의 가시 영역에서 적어도 5%, 대안적으로는 적어도 10%, 대안적으로는 적어도 25%, 대안적으로는 적어도 45%의 투명도(투과율%)를 지닌다.

<122> 본 발명의 강화 실리콘 수지 필름은 높은 열안정성, 가요성, 기계적 강도 및 투명도를 지닌 필름을 필요로 하는 용도에 유용하다. 예를 들어, 실리콘 수지 필름은 가요성 디스플레이, 태양 전지, 가요성 전자 기관, 터치 스크린, 내화 벽지 및 내충격 창 등의 필수 성분으로서 이용될 수 있다. 또, 상기 필름은 투명 혹은 불투명 전극용의 적절한 기재이다.

<123> **실시예**

<124> 이하의 실시예는 본 발명의 강화 실리콘 수지 필름을 더욱 잘 설명하기 위해 제시된 것이지만, 이들 실시예는 본 발명을 제한하는 것으로 간주해서는 안되며, 본 발명의 범위는 첨부된 청구의 범위에 서술되어 있다. 달리 특정되어 있지 않은 한, 실시예 중에 기록된 모든 부 및 퍼센트는 중량에 의한 것이다. 각 실시예에서는 이하의 재료가 이용되었다:

<125> 피로그라프 프로덕츠사(Pyrograf Products, Inc.)(오하이오주의 세다빌시에 소재함)에서 판매되고 있는 피로그라프(Pyrograf)(등록상표)-III 등급 HHT-19 탄소 나노섬유는 직경 100 내지 200 nm, 길이 30,000 내지 100,000 nm의 열처리된(3000°C 까지) 탄소 나노섬유이다.

<126> SDC 테크놀로지스사(SDC Technologies, Inc.)(캘리포니아주의 애너하임시에 소재함)에서 판매되고 있는 SDC MP101 크리스탈 코트 수지는 메탄올, 2-프로판올, 물 및 아세트산(~ 1 내지 2%)의 혼합물 중에서 $\text{MeSiO}_{3/2}$ 단위와 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위로 주로 구성된 실리콘 수지를 31%(w/w) 함유하는 용액이다.

<127> 유리 섬유는 575°C 에서 6시간 $37.5\mu\text{m}$ 의 두께 및 평직을 지닌 스타일 106 전기 유리 섬유를 가열함으로써 제조된 열처리된 유리 섬유이다. 미처리 유리 섬유는 JPS 글래스사(Slater, SC)로부터 얻었다.

<128> **실시예 1**

<129> 본 실시예는 화학적으로 산화된 탄소 나노섬유의 제조를 설명하는 것이다. 응축기, 온도계, 테플론-코팅된 자석 교반봉 및 온도 제어가 장착된 500ml 3구 플라스크 내에서, 피로그라프(등록상표)-III 탄소 나노섬유(2.0 g), 진한 질산 12.5 ml 및 진한 황산 37.5 ml를 순차 배합하였다. 이 혼합물을 80°C 까지 가열하고, 이 온도에서 3시간 유지하였다. 상기 혼합물은, 이어서 1겔량 양동이 속의 드라이아이스층 상에 상기 플라스크를 놓고 냉각시켰다. 상기 혼합물을 나일론 멤브레인($0.8 \mu\text{m}$)을 포함하는 브흐너 깔때기(Buchner funnel) 속에 붓고, 상기 탄소 나노섬유를 진공 여과에 의해 회수하였다. 상기 멤브레인 상에 남아 있는 나노섬유는, 여과액의 pH가 세정수의 pH와 동일하게 될 때까지 탈이온수로 수회 세척하였다. 최종 세척 후, 상기 탄소 나노섬유를 상기 깔때기에서 진공의 연속적인 인가와 함께 추가로 15분간 유지하였다. 상기 여과기 멤브레인 상에 유지된 나노섬유는 100°C 의 오븐에 1시간 놓았다. 상기 탄소 나노섬유를 상기 여과기 멤브레인으로부터 제거하여 건조 및 봉된 유리 병(glass jar)에서 보존하였다.

<130> **실시예 2**

<131> 유리 바이알(glass vial) 속에서 실시예 1의 산화된 탄소 나노섬유(0.031 g) 및 SDC MP101 크리스탈 코트 수지 50.0 g을 배합하였다. 상기 바이알을 초음파 욕조 속에 30분간 놓았다. 이어서, 상기 혼합물을 2000 rpm에서 30분간 원심분리하였다. 표면에 뜬 조성물을 이용해서 실리콘 수지 필름을 제조하였다.

<132> 약 5 cm/s의 속도로 상기 유리 섬유($38.1 \text{ cm} \times 8.9 \text{ cm}$)를 상기 조성물에 통과시킴으로써 당해 조성물을 상기 유리 섬유에 함침시켰다. 이어서, 함침된 섬유를 실온에서 흡 후드(fume hood) 속에 수직으로 걸어 건조시키고 나서, 이하의 사이클에 따라 공기순환로(air-circulating oven) 속에서 경화시켰다: $1^\circ\text{C}/\text{min.}$ 으로 실온에서 75

℃로, 75℃에서 1시간; 1℃/min.으로 75℃에서 100℃로, 100℃에서 1시간; 및 1℃/min.으로 100℃에서 125℃로, 125℃에서 1시간. 상기 공기순환로를 끄고, 실리콘 수지 필름을 실온까지 냉각시켰다. 필름의 두께를 증가시키기 위하여, 함침, 건조 및 경화 단계를 반복해서 행하였다.

<133> 이어서, 상기 강화 실리콘 수지 필름을 이하의 조건 하에 공기순환로에서 열처리하였다: 5℃/min.으로 실온에서 400℃로, 400℃에서 1시간. 상기 순환로를 끄고, 상기 필름을 실온에서 냉각시켰다. 열처리 전후의 강화 실리콘 수지 필름의 현미경 사진은 각각 도 1A 및 도 1B에 표시되어 있다. 두 필름은 모두 균열이 없다.

<134> **실시예 3**

<135> 유리 바이알 속에서 피로그래프(등록상표)-III 탄소 나노섬유(0.031 g) 및 SDC MP101 크리스탈 코트 수지 50.0 g을 배합하였다. 이 바이알을 초음파 욕조 속에 30분간 놓았다. 이어서, 상기 혼합물을 2000rpm에서 30분간 원심분리하였다. 표면에 뜬 조성물을 이용해서 실시예 2의 방법에 따라 강화 실리콘 수지 필름을 제조하였다.

<136> 경화 후, 상기 강화 실리콘 수지 필름을 이하의 조건 하에 공기순환로에서 열처리하였다: 5℃/min.으로 실온에서 400℃로, 400℃에서 1시간. 상기 순환로를 끄고, 상기 필름을 실온에서 냉각시켰다. 열처리 후의 강화 실리콘 수지 필름의 현미경 사진은 도 2에 표시되어 있다. 이 필름은 균열을 포함하고 있다.

<137> **실시예 4**

<138> 유리 바이알 속에서 실시예 1의 산화된 탄소 나노섬유(0.155 g) 및 SDC MP101 크리스탈 코트 수지 50.0 g을 배합하였다. 상기 바이알을 초음파 욕조 속에 30분간 놓았다. 이어서, 상기 혼합물을 2000 rpm에서 30분간 원심분리하였다. 표면에 뜬 조성물을 이용해서 실시예 2의 방법에 따라 강화 실리콘 수지 필름을 제조하였다.

<139> 경화 후, 상기 강화 실리콘 수지 필름을 이하의 조건 하에 공기순환로에서 열처리하였다: 5℃/min.으로 실온에서 575℃로, 575℃에서 1시간. 상기 순환로를 끄고, 상기 필름을 실온에서 냉각시켰다. 열처리 후의 강화 실리콘 수지 필름의 현미경 사진은 도 3에 표시되어 있다. 상기 필름은 균열이 없다.

<140> **비교예 1**

<141> 유리 섬유(38.1 cm × 8.9 cm)를 SDC 내연삭 코팅 MP101 조성물에 약 5 cm/s의 속도로 통과시켜 당해 유리 섬유에 상기 조성물을 함침시켰다. 이어서, 함침된 섬유를 실온에서 흡 후드 속에 수직으로 걸어 건조시키고 나서, 50℃의 공기순환로 속에서 10분간 가열하였다. 필름의 두께를 증가시키기 위하여, 함침 및 건조 단계를 반복해서 행하였다.

<142> 이어서, 상기 함침된 유리 섬유를 이하의 사이클에 따라 가열하였다: 1℃/min.으로 실온에서 75℃로, 75℃에서 1 시간; 1℃/min.으로 75℃에서 100℃로, 100℃에서 1시간; 및 1℃/min.으로 100℃에서 125℃으로, 125℃에서 1시간. 상기 공기순환로를 끄고, 실리콘 수지 필름을 실온까지 냉각시켰다.

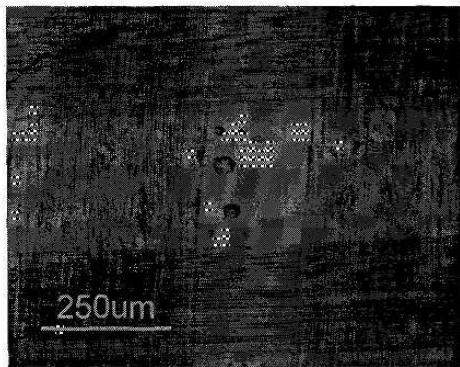
<143> 이어서, 상기 미강화 실리콘 수지 필름을 이하의 조건 하에 공기순환로 속에서 가열처리하였다: 5℃/min.으로 실온에서 400℃로, 400℃에서 1시간. 상기 공기순환로를 끄고, 상기 필름을 실온까지 냉각시켰다. 열처리 전후의 미강화 실리콘 수지 필름의 현미경 사진은 각각 도 4A 및 도 4B에 표시되어 있다. 상기 열처리된 필름은 다수의 균열을 포함한다.

도면의 간단한 설명

- <11> 도 1A 및 도 1B는 각각 열처리 전후의 실시예 2의 강화 실리콘 수지 필름의 평면도(즉, 상면도) 현미경 사진;
- <12> 도 2는 열처리 후의 실시예 3의 강화 실리콘 수지 필름의 평면도 현미경 사진;
- <13> 도 3은 열처리 후의 실시예 4의 강화 실리콘 수지 필름의 평면도 현미경 사진;
- <14> 도 4A 및 도 4B는 각각 열처리 전후의 비교예 1의 강화 실리콘 수지 필름의 평면도 현미경 사진.
- <15> 각 도면에 있어서, 기호 um은 마이크론을 나타낸다.

도면

도면1

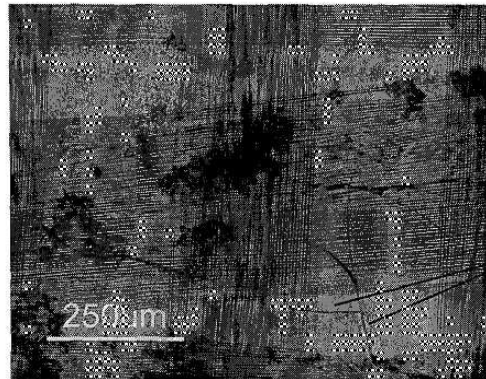


A

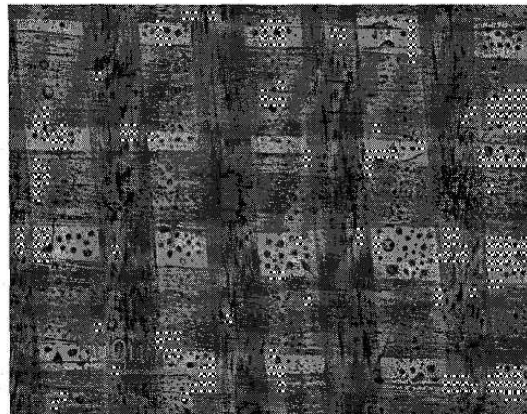


B

도면2



도면3



도면4

